

**«Утверждаю»**  
**Директор Института общей**  
**и неорганической химии АН РУ**  
**д.х.н., проф. Закиров Б. С.**

“ 04 ”

2019 г.



### ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу Маматураимовой Назгуль Абдулмиталиповны на тему: «Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.**

**Актуальность темы.** Координационные соединения на основе гексаметилентетрамина с солями переходных металлов используются для создания эффективных биологически активных веществ, которые также обладают высокой каталитической активностью в окислительно-восстановительных процессах и малой токсичностью. Роль координационных соединений переходных металлов с гексаметилентетрамином значительна и для различных технологических целей. Эти соединения служат источниками для получения промежуточных продуктов аммиака, формальдегида и оксидов соответствующих металлов. В связи с этим, синтез и исследование свойств комплексных соединений гексаметилентетрамина с солями переходных металлов, а также изыскание областей их практического применения и изучение проблемы получения оксидных материалов термическим разложением комплексов является актуальным.

На основании выше изложенного можно заключить, что научное исследование, предпринятое соискателем, представляется весьма своевременным.



**Цель настоящего исследования** является синтез координационных соединений гексаметилентетрамина с солями биометаллов, исследование их строения, свойства, а также разработка способа получения оксида металлов шпинельной структуры.

**Научная новизна работы** изотермическим методом растворимости четырех тройных систем: гексаметилентетрамин хлориды цинка, кобальта, никеля и сульфата кобальта гексаметилентетрамин вода при 30°C. Установлено образование девяти комплексных соединений, определены их концентрационные пределы кристаллизации из насыщенных растворов.

Впервые установлено пространственное и электронное строения комплексных соединений хлоридов кобальта, никеля и хлорида, бромида, иодида и сульфата цинка с гексаметилентетрамином. Рассмотрено влияние комплексообразующего иона, галогенидов и лиганда на строение комплексных соединений.

Разработан способ получения оксида никеля шпинельной структуры термическим разложением координационного соединения никеля с гексаметилентетрамином.

**Практическая ценность работы.** Результаты работ вносят определенный вклад в развитие практического применения квантово-химических методов исследования координационной химии.

Количественные характеристики порядков и длин связей необходимы при оценках прочности химических связей, свойств, строения координационных соединений металлов с другими азотосодержащими лигандами. Они могут быть использованы в качестве учебного материала при чтении курсов лекций и проведении практикумов по химии координационных соединений.

Разработанный способ получения оксида никеля термическим разложением координационного соединения является более эффективным по сравнению с другими известными методами.

**Обоснованность и достоверность** обеспечена применением современных приборов, подбором апробированных методик анализов и основана на ранее доказанных научных положениях в области химии координационных соединений, а также применением современных квантово-химических методов расчета пространственного и электронного строения исследованных соединений.

**Диссертационная работа** состоит из введения, из четырех глав и списка использованных источников, включающего 187 наименований. Диссертация изложена на 128 страницах компьютерного текста, содержит 31 таблицу, 25 рисунков 1 приложения.

*Во введении* изложено краткий обзор состояние проблемы, обоснована ее актуальность, определены цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* посвящена обзору литературных данных по изучению физико-химических свойств солей переходных металлов, гексаметилентетрамина и их координационных соединений. Рассмотрены результаты взаимодействия гексаметилентетрамина с неорганическими солями в водных средах, полученных различными методами и приведены физико-химические характеристики соединений.

*Вторая глава* диссертации посвящена объекту и методам исследования. Объектом исследования являются процессы комплексообразования в системах хлориды и сульфаты металлов – гексаметилентетрамин – вода. Системы изучены, изотермическим методом растворимости при 30°C. Полученные соединения идентифицированы методами физико-химического анализа: растворимость, пикнометрический, термический, рентгенофазовый анализ, ИК- спектроскопия и квантово-химические методы.

*В третьей главе* диссертант излагает результаты собственного исследования с целью подтверждения результатов эксперимента приведены данные по изучению гетерогенных равновесий в тройных водно-солевых

системах, содержащих гексаметиленetetрамин и хлориды цинка, кобальта, никеля и сульфат кобальта при 30°C, представлены результаты физико-химических исследований девяти синтезированных координационных соединений с использованием данных пикнометрического, термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии. С целью изучения устойчивости синтезированных комплексных соединений, а также их идентификации проведен термический анализ. Изучение термической устойчивости показывает, что разложение полученных соединений сопровождается предварительным плавлением, во всех случаях плавление соединений сопровождается их частичным разложением. Конечными продуктами термолиза комплексов являются оксиды соответствующих металлов.

Для подтверждения индивидуальности синтезированных соединений был проведен рентгенофазовый анализ. Определены интенсивности пиков дифрактограмм, рассчитаны межплоскостные расстояния и параметры элементарных ячеек. Установлено, что кристаллические решетки полученных комплексных соединений относятся к ромбической сингония.

Изучены ИК-спектры поглощения твердых фаз с целью выяснения строения образующихся комплексных соединений.

В работе впервые приведены новый способ получения оксида никеля шпинельной структуры термическим разложением координационных соединений никеля с гексаметилентетрамином.

*В четвертой главе* с целью подтверждения результатов эксперимента о строении и структуры комплексов были приведены данные расчетно-теоретического анализа пространственного и электронного строения молекулы гексаметилентетрамина и комплексных соединений хлоридов кобальта, никеля и хлорида, бромида, иодида и сульфата цинка с гексаметилентетрамином полуэмпирическими и квантово-химическими методами – PM3, MNDO/d, ZINDO/1. Рассмотрены влияния комплексообразующих ионов металла, галогенидов и лиганда на строение

координационных соединений, также рассмотрены способы координации лигандов.

Проведено квантово-химическое исследование электронной и пространственной структуры тетраэдрических комплексных соединений цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином, с целью оценки комплексообразующей способности металлов методом MNDO/d. Установлено, что в комплексных соединениях хлоридов никеля, кобальта и цинка с гексаметилентетрамином возможно монодентатное связывание лигандов с центральным атомом, через атом азота молекулы лиганда. Прочность связей металл - лиганд уменьшается в ряду комплексов Ni → Co → Zn.

Далее рассмотрены влияния галогенов на строение комплексных соединений цинка с гексаметилентетрамином, проведено квантово-химический расчет геометрических параметров соединений галогенидов цинка с гексаметилентетрамином. Автором исследовано пространственное строение, распределение зарядов на атомах, длин и порядков связей, в комплексных соединениях  $[ZnI_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ , и установлено, что лиганды с центральным атомом цинка связываются монодентатно и прочность связей металл - лиганд, увеличивается в ряду комплексов:  $[ZnI_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnBr_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4] \rightarrow [ZnCl_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4]$ .

Результаты исследования отражены в 10 научных трудах, доложены на 3-х международных конференциях, получен 1 патент КР.

Автореферат и публикации Маматураимовой Н. А. достаточно полно отражают содержание диссертации и основные положения, выдвигаемые на защиту. Выводы вытекают из содержания проведенного исследования, четко изложены и возражений не вызывают.

По диссертации имеется пожелание:

Результаты, полученные диссертантом с использованием квантово-химических расчетов даны только для координационных соединений цинка, кобальта и никеля, остальные металлы не рассмотрены. Несомненно,

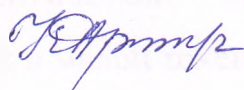
обсуждение влияние всех металлов на электронное и пространственное строение исследованных комплексов удачно дополнила бы работу.

Однако, это пожелание ни в коей мере не снижает общей положительной оценки представленной диссертационной работы. Диссертационная работа Маматураимовой Н. А. по актуальности, по объему и уровню выполненных экспериментов и расчетно-теоретических обобщений, по научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым ВАК КР к кандидатским диссертациям, а ее автор Маматураимовой Назгуль Абдулмиталиповны заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Диссертационная работа Маматураимовой Назгуль Абдулмиталиповны на тему: «Синтез, строение и свойства координационных соединений цинка, кобальта и никеля с гексаметилентетрамином», обсуждена на заседании научного семинара ИОНХ АНРУз. Протокол № 7. 4. 03.2019 г.

Председатель Научного совета  д.т.н., проф. Абдурахимов С.А.

Ученый секретарь  
Научного семинара,

 д.х.н. Кулдашева Ш.А.